Beitrag zur Kenntniss

der

Beziehungen zwischen Krystall und Molekül.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hermann Zirngiebl

aus München.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Beitrag zur Kenntniss

der

Beziehungen zwischen Krystall und Molekül.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Hermann Zirngiebl

aus München.

ACAD.
GD.BAT.
BL.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

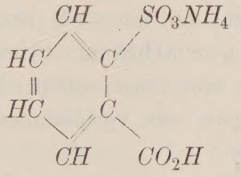
1902.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XXXVI. Bd. Heft 2.

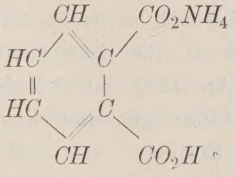
Allgemeiner Theil.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, einige Substanzen möglichst eingehend zu untersuchen, welche bei ausserordentlich ähnlicher Krystallform keine isomorphen Mischungen bilden. Es zeigt sich, dass dieselben chemisch im Allgemeinen analog gebaut sind, dass aber der nicht gemeinsame Bestandtheil, obwohl er einen ähnlichen chemischen Charakter besitzt, verschiedenartig constituirt ist.

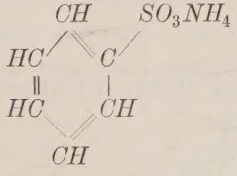
Betrachtet man folgende Reihen:



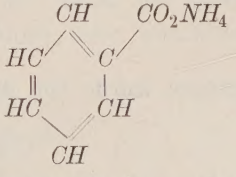
o-sulfobenzoësaures Ammonium,



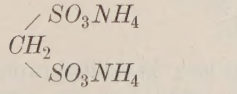
phtalsaures Ammonium,



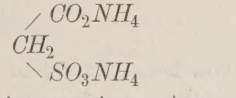
benzolsulfonsaures Ammonium,



benzoësaures Ammonium,



methionsaures Ammonium,



sulfoessigsaures Ammonium,

so sieht man, dass die Glieder der ersten Reihe sich chemisch von den Gliedern der zweiten Reihe dadurch ableiten, dass CO_2 durch SO_3 ersetzt ist. Die Aenderung der Krystallform bei dieser Ersetzung ist eine sehr geringe, die Aehnlichkeit der Krystallstructur eine sehr grosse. Die sich ersetzenden Bestandtheile CO_2 und SO_3 unterscheiden sich in Atomzahl und Molekulargewicht sehr bedeutend, in ihrem chemischen Charakter aber sind sie einander sehr nahe verwandt. Ganz Aehnliches ist der Fall bei der Ersetzung von CH_2 durch NH, wie in dem Beispiele:

$$\begin{matrix} & SO_3NH_4 \\ CH_2 & \\ & SO_3NH_4 \end{matrix}$$

methionsaures Ammonium,

$$\begin{matrix} & SO_3NH_4 \\ NH & \\ & SO_3NH_4 \end{matrix}$$

imidosulfonsaures Ammonium,

und ferner bei der Ersetzung von Sauerstoff durch Halogen, wie z. B.:

$$\begin{matrix} & O \\ J & = O \\ & O-NH_4 \end{matrix}$$

jodsaures Ammonium,

$$\begin{matrix} & F_2 \\ J & = O \\ & O-NH_4 \end{matrix}$$

fluorjodsaures Ammonium.

Die Krystallstructur aller dieser Beispiele ist eine sehr ähnliche, aber es war unmöglich, Mischkrystalle der correspondirenden Substanzen zu erhalten oder in Lösung einen Einfluss derselben aufeinander wahrzunehmen.

1. Ersetzung der Carboxyl- durch die Sulfongruppe.

Die grosse Aehnlichkeit im chemischen Charakter der Carboxyl- und der Sulfongruppe bei organischen Verbindungen ist so bekannt, dass nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht. Bis jetzt aber wurde noch kein Versuch gemacht, zu untersuchen, ob diese chemische Aehnlichkeit auch in einer krystallographischen Aehnlichkeit ihren Ausdruck findet. In der That hat sich gezeigt, dass eine ganz auffallende Uebereinstimmung besteht zwischen Krystallen, welche aus Verbindungen nach der allgemeinen Formel

$$R-CO.OH$$

bestehen, und solchen, welche Moleküle von der Formel

$$R-SO_2.OH$$

enthalten.

Ausgegangen wurde von den Salzen der Orthosulfobenzoësäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2.OH \\ CO.OH \end{matrix},$$

welche mit denen der Phtalsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

verglichen wurden. Nachdem sich die grosse krystallographische Aehnlichkeit sowohl der beiden Säuren, als auch ihrer correspondirenden Salze

ergeben hatte, wurde die Untersuchung ausgedehnt auf die Benzolsulfonsäure

$$C_6H_5-SO_2.OH,$$

verglichen mit der Benzoësäure

$$C_6H_5-CO.OH,$$

und auf die Methionsäure

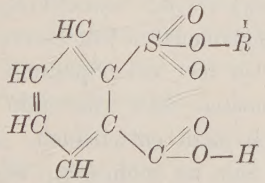
$$CH_2<\begin{matrix}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{matrix},$$

verglichen mit der Sulfoessigsäure

$$CH_2<\begin{matrix}SO_2.OH\\CO\ .OH\end{matrix}.$$

Da für die Zwecke einer krystallographischen Vergleichung Krystalle nicht nur von befriedigender Ausbildung, sondern auch frei von Krystallwasser nöthig sind, so war die Auffindung von Untersuchungsmaterial nicht leicht. In der Reihe der Orthosulfobenzoësäure und Phtalsäure wurden ausser den Säuren selbst alle Alkalisalze untersucht mit Ausnahme des orthosulfobenzoësauren Rubidiums, welches wasserhaltig in unmessbaren Nadeln krystallisirte. Die übrigen zwei Vergleichspaare konnten nur als Ammoniumsalze mit einbezogen werden, da weder die Säuren noch die übrigen Salze zweckentsprechend waren. Auch sonstige Versuche, die Vergleichung zu erweitern, z. B. Terephtalsäure und Parasulfobenzoësäure, Malonsäure und Sulfoessigsäure etc., misslangen an dem Widerstande der einen oder beider Substanzen.

Die Orthosulfobenzoësäure wurde nach den Angaben Remsen's[1]) aus käuflichem Saccharin hergestellt. Schöne Krystalle sind leicht zu erhalten, ob die Lösung sauer oder neutral ist; in Salzsäure ist der Körper jedoch schwerer löslich, da natürlich die Dissociation zurückgeht. Die Säure wurde mit Hülfe des Schmelzpunktes, der Phtaleïn- und der Salicylsäurereaction erkannt. Sie enthielt kein Krystallwasser. Basen gegenüber verhält sie sich wie die Phtalsäure. Sie bildet saure Alkalisalze, und auch ein grosser Ueberschuss an kohlensauren Alkalien liefert keine neutralen Salze. Dass das Alkali an die Sulfongruppe gebunden ist, macht die grössere Acidität dieser Gruppe gegenüber der Carboxylgruppe sehr wahrscheinlich. Die Salze besitzen also die Constitution:



1) Remsen und Fahlberg, Jbr. 1879, 755.
Remsen und Palmer, Jbr. 1886, 1554.

Die einzelnen Salze wurden nicht nur krystallographisch und physikalisch, sondern auch chemisch untersucht.

Das saure orthosulfobenzoësaure Kalium wurde zwischen Fliesspapier getrocknet und verlor im Exsiccator über Chlorcalcium nur unbedeutend an Gewicht. Beim Erhitzen auf 100° C. verloren sodann

0,4363 g Substanz
0,0011 g Wasser oder 0,25 % H_2O,

bei weiterem Erhitzen auf 120° C. nichts mehr. Bei einem zweiten Versuche verloren

0,2294 g Substanz im Ganzen 0,47 % H_2O.

Das Kalium wurde als Platinsalz (man muss mit dem Aetherzusatz vorsichtig sein, da die Säure in Aether ziemlich schwer löslich ist) und als Sulfat bestimmt zu 16,08 % und 16,31 %. Berechnet 16,25 %.

Das saure orthosulfobenzoësaure Ammonium wurde 14 Tage über Chlorcalcium getrocknet und dann das Ammoniak als metallisches Platin bestimmt. Es ergab sich 7,70 % NH_3, berechnet 7,76 %. Ein anderes Mal wurde das Ammoniak überdestillirt, in Normaloxalsäure aufgefangen und mit $\frac{1}{10}$-Normalammoniaklösung zurücktitrirt. Ergebniss 7,61 % NH_3.

Das saure orthosulfobenzoësaure Cäsium krystallisirte ausgesprochen hemimorph, ergab aber bei der Analyse die der Formel entsprechenden Werthe. Aus einer stark sauren Lösung des Cäsiumsalzes schied sich ein Theil der freien Orthosulfobenzoësäure aus. Deren Krystalle zeigten eine auffällige Hemimorphie und zwar in der gleichen Weise, wie sie dem Cäsiumsalze eigenthümlich ist, so dass man sie für letzteres halten konnte. Die Analyse ergab aber, dass die freie Säure vorlag. Cäsium war nur spurenweise enthalten, der Schmelzpunkt gegenüber der reinen Orthosulfobenzoësäure nur sehr wenig verändert, und die Titration stimmte ebenfalls auf die freie Säure. Krystallographisch ergab sich die Uebereinstimmung mit der freien Säure und die Differenz mit dem Cäsiumsalz:

Kante:	Gemessen:	o-Sulfobenzoësäure:	o-sulfobenzoës. Cäsium:
$cp = (001) : (\bar{1}11)$	$= 65°11'$	$65°18'$	$64°39'$

Es liegt hier eine merkwürdige Einwirkung des Cäsiumsalzes auf die freie Säure vor. Einer eingehenderen Untersuchung war durch die geringen Mengen Einhalt gethan. Ob hier eine Spaltung der Orthosulfobenzoësäure in optisch active Componenten oder eine rein krystallographische Beeinflussung vorliegt, lässt sich nicht entscheiden. Auf eine isomorphe Mischung zwischen Säure und Salz zu schliessen, wäre der fehlenden Analogien wegen gewagt.

Die Phtalsäure, sowie ihr Kalium- und Ammoniumsalz haben

Muthmann und Ramsay gemessen[1]). Das Rubidium- und das Cäsiumsalz wurden von mir untersucht.

Das saure phtalsaure Rubidium zeigt analog dem entsprechenden orthosulfobenzoësauren Salze die Neigung, krystallwasserhaltige Krystalle zu bilden, da sich bei niedrigerer Temperatur eine Ausscheidung vorfand, welche zwar zu gering war, um ihre chemische Formel sicher zu stellen, die aber höchstwahrscheinlich einem Salze mit 11 Mol. Krystallwasser entsprach, also die Formel beansprucht:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OR \\ CO.OH \end{matrix} + 11H_2O.$$

Die Analyse ergab 44,52 % H_2O, berechnet 44,58 %. Die Krystalle waren gut messbar, und sind die näheren Bestimmungen später aufgeführt. Gewöhnlich aber krystallisirte das Salz wasserfrei in den der Reihe entsprechenden Formen, jedoch mit polarer Axe.

Das saure phtalsaure Cäsium krystallisirt ebenfalls in hemimorphen Krystallen und zeigt so die auffallendste Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Salze der Orthosulfobenzoësäure.

Vergleicht man nun die Salze sowohl, als die freien Säuren mit einander, so zeigt sich eine so weitgehende Uebereinstimmung der orthosulfobenzoësauren mit den phtalsauren Salzen, dass es nicht möglich ist, mit blossem Auge die Krystalle zu unterscheiden. Der Habitus der orthosulfobenzoësauren Salze ist zwar bei veränderten Bedingungen oft sehr variabel, wie aus den Messungen zu ersehen ist, aber der gewöhnliche Habitus stimmt mit demjenigen der phtalsauren Salze vollkommen überein. Die Krystallstructur der beiden chemisch einander so nahe stehenden Verbindungen ist also eine ausserordentlich ähnliche.

Niemals aber war es möglich, einen Einfluss der orthosulfobenzoësauren und phtalsauren Salze oder der freien Säuren auf einander wahrzunehmen. Weder durch Aenderung des Mischungsverhältnisses, noch durch Variation des Lösungsmittels gelang es Mischkrystalle zu erhalten. Die beiden Substanzen krystallisirten neben einander aus. Ebensowenig hatte der Versuch einen Erfolg, mittelst eines Krystalles der einen Substanz die Uebersättigung der Lösung der anderen Substanz aufzuheben. Controlversuche erwiesen, dass der Versuch richtig angestellt war.

Um eine bessere Uebersicht über die Verhältnisse zu gewinnen, sind die correspondirenden Verbindungen mit ihren hauptsächlichen Constanten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) Zeitschr. f. Kryst. **17**, 74.

Verbindung	Krystallaxen	β	Spec. Gew.	Topische Axen[3]	Mol.-Vol.	Spaltbarkeit	Axenebene	Spitze Bisectrix
Phtalsäure	0,7084 : 1 : 1,3452[1]	86°21′	1,589[2]	3,3928 : 4,7993 : 6,4426	104,47	d. {212}	⊥ {001}	44° geneigt gegen die c-Axe
o-Sulfobenzoësäure	0,66776 : 1 : 1,20740	90°	1,5239	3,6582 : 5,4782 : 6,6145	132,55	s.v.{001},v.{010}	{010}	a
Phtalsaures Ammonium	0,5903 : 1 : 1,2021[1]	90	1,4147	3,3470 : 5,6701 : 6,8165	129,35	d. {001}	{010}	a
o-Sulfobenz. Ammonium	0,6726 : 1 : 1,1946	90	1,4521	3,8511 : 5,7256 : 6,8397	150,81	s.v.{001},v.{010}	{010}	a
Phtalsaures Kalium	0,5705 : 1 : 1,3831[1]	90	1,6362	3,0608 : 5,3650 : 7,4198	121,84	s.v. {001}	{010}	a
o-Sulfobenz. Kalium	0,6845 : 1 : 1,2305	90	1,7040	3,7711 : 5,5094 : 6,7792	140,85	s.v. {001}	{010}	a
Phtalsaures Rubidium	0,6577 : 1 : 1,2985	90	1,9331	3,5057 : 5,3301 : 6,9212	129,33	s.v. {001}	{010}	a
Phtalsaures Cäsium	0,6088 : 1 : 1,1855	90	2,1777	3,4974 : 5,7449 : 6,8105	136,84	v. {001}	{010}	a
o-Sulfobenz. Cäsium	0,6552 : 1 : 1,1572	90	2,1474	3,8642 : 5,8979 : 6,8248	155,54	v. {001}	{010}	a

1) Ramsay, Zeitschr. f. Kryst. **17**, 74.
2) Schröder, Landolt's Tabellen 1883, 133.
3) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. **22**, 518.

Es war naheliegend, nach einer solchen auffälligen Uebereinstimmung der Krystalle der orthosulfobenzoësauren Salze mit denen der phtalsauren, die Benzolsulfonsäure

$$C_6H_5 — SO_2.OH$$

und die Benzoësäure

$$C_6H_5 — CO.OH$$

zu einem Vergleiche heranzuziehen. Die Benzolsulfonsäure ist ein nichtkrystallisirender Syrup, und von den Salzen beider Säuren krystallisiren leider nur die Ammoniumsalze wasserfrei. Diese Ammoniumsalze lassen aber auch dafür eine sehr schöne Uebereinstimmung erkennen. Das benzolsulfonsaure Ammonium wurde von Weibull[1]) gemessen, das benzoësaure Ammonium hat Marignac[2]) untersucht. Beide wurden controlirt und deren Untersuchungen vervollständigt. Auch bei diesen beiden Salzen stimmt der Habitus auffällig überein, sie sind beide dünntafelig nach der Basis.

In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichen Daten über die zwei Salze zusammengestellt.

	Benzolsulfonsaures Ammonium:	Benzoësaures Ammonium:
Krystallaxen	0,9646 : 1 : 1,9655	0,9873 : 1 : 2,1505
Spec. Gew.	1,432	1,260
Topische Axen	3,9522 : 4,0972 : 8,0530	3,6802 : 3,7275 : 8,0160
Mol.-Vol.	130,40	109,97
Spaltbarkeit	—	—
Axenebene	{100}	{100}
Spitze Bisectrix	*c*	*c*
Habitus	tafelig nach {001}	tafelig nach {001}

Das benzolsulfonsaure Kalium ebenso wie die übrigen Alkalisalze krystallisiren nicht in messbaren Krystallen, das benzoësaure Kalium gab keine Messungen von Werth. Doch scheint es, auch nach dem optischen Verhalten, krystallographisch mit dem Ammoniumsalze übereinstimmend zu sein.

Es ist natürlich, dass der Einfluss, den eine Ersetzung der Carboxylgruppe durch die Sulfongruppe auf die krystallographischen Constanten ausübt, um so bedeutender wird, je kleiner das Molekül der verglichenen Substanzen ist.

Es war nicht leicht, in der aliphatischen Reihe ein geeignetes Beispiel zu finden.

Das methionsaure Ammonium

$$CH_2 < \begin{matrix} SO_2.O.NH_4 \\ SO_2.O.NH_4 \end{matrix},$$

1) Mats Weibull, Zeitschr. f. Kryst. **15**, 235.

2) Marignac, Ann. d. Min. (5) **12**, 72 (S. d. Sep.).

welches aus Wasser in prächtigen Krystallen erhalten wird, wurde verglichen mit dem sulfoessigsauren Ammonium

$$CH_2 < \begin{matrix} CO\ .O.NH_4 \\ SO_2.O.NH_4 \end{matrix},$$

dessen schlechte Krystalle nur aus Alkohol wasserfrei erhalten werden konnten. Trotz des naturgemäss grossen Unterschiedes zeigt sich auch hier eine merkwürdige Uebereinstimmung, welche nur für sich allein betrachtet werthlos wäre, durch die Analogie mit den vorhergehenden Beispielen aber grosse Bedeutung gewinnt.

Das methionsaure Ammonium, welches von Prof. Muthmann[1]) dargestellt wurde, krystallisirt je nach den Bedingungen in mehr oder weniger nach der c-Axe gestreckten Formen. Besonders aber ist das Kaliumsalz gestreckt und zeigt dann ganz ähnlichen Habitus, wie das sulfoessigsaure Ammonium. Besonders charakteristisch ist das Vorherrschen des einen Hemipyramidenpaares, welches beim methionsauren Kalium gewöhnlich, beim sulfoessigsauren Ammonium stets die Endigung der Krystalle bildet. Besondere Aufmerksamkeit verdient das abnorm hohe specifische Gewicht, welches allen diesen Salzen eigenthümlich ist.

In folgender Tabelle sind die Hauptconstanten des methionsauren und des sulfoessigsauren Ammoniums zusammengestellt.

	Methionsaures Ammonium:	Sulfoessigsaures Ammonium:
Krystallaxen	1,6383 : 1 : 0,96964	1,4098 : 1 : 0,7972
β	88° 18′	85° 1′
Spec. Gew.	1,8330	2,0382
Topische Axen	6,8204 : 4,1599 : 4,0052	5,9783 : 4,2405 : 3,3756
Mol.-Vol.	114,57	85,38
Spaltbarkeit	v. {001}	d. {001}

Das malonsaure Ammonium von der Formel

$$CH_2 < \begin{matrix} CO.O.NH_4 \\ CO.O.NH_4 \end{matrix}$$

konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Bei dem Suchen nach Beispielen für die Ersetzung von Sulfongruppe durch Carboxyl wurden viele Krystalle untersucht, welche nun in Folge Fehlens des correspondirenden Gliedes hier ihren Platz nicht finden können. Nur eine Verbindung soll hier angeführt werden, weil bei ihr merkwürdige Verhältnisse obwalten. Es ist dies das Chlorid der Orthosulfobenzoësäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} > Cl_2,$$

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, **31**, 1881.

welches von List[1]) dargestellt wurde und zwar in einer labilen und einer stabilen Form, welcher Ausdruck freilich nur in chemischem Sinne aufzufassen ist. Die Krystalle dieser beiden tautomeren Substanzen zeigen eine sehr interessante Uebereinstimmung in der Krystallform. Nach List ist es sehr wahrscheinlich, dass das stabile, bei 79° schmelzende Chlorid symmetrisch, das labile, bei 40° schmelzende unsymmetrisch gebaut ist. Ersteres reagirt schwer, daher stabil, letzteres leicht, daher labil genannt.

Folgende Tabelle vergleicht die Hauptdaten beider Chloride.

	Labiles Chlorid:	Stabiles Chlorid:
Krystallaxen	1,8103 : 1 : 2,0997	1,8553 : 1 : 2,0069
β	90°	89° 27′
Spec. Gew.	1,6597	1,6687
Topische Axen	6,0800 : 3,3042 : 7,0520	6,2630 : 3,3758 : 6,7749
Spaltbarkeit	d. {001}	und. {001}
Erste Bisectrix	c	b
Axenwinkel	60° 57′	60° 7′
Doppelbrechung	—	+

2. Ersetzung der Methylen- durch die Imidogruppe.

Die chemische Aehnlichkeit der Methylengruppe CH_2= mit der Imidogruppe NH= ergiebt sich am Anschaulichsten bei den entsprechenden ringförmigen Verbindungen, deren einfachste das Hexahydrobenzol und das Piperidin sind, besonders wenn man zum Vergleiche Benzol und Pyridin heranzieht. Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffes der Methylengruppe unter gewissen Bedingungen (Malonester, Acetessigester) durch Metall ist bekannt. Ebenso ist der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metall ersetzbar (Imidosulfonsäure). Die auffallende krystallographische Aehnlichkeit der Alkalisalze der Methionsäure

$$CH_2 < \begin{matrix} SO_2 . O . R \\ SO_2 . O . R \end{matrix}$$

mit denen der Imidosulfonsäure

$$NH < \begin{matrix} SO_2 . O . R \\ SO_2 . O . R \end{matrix}$$

findet in diesen Betrachtungen ihre Erklärung.

Die methionsauren Salze des Ammoniums und Kaliums, sowie das zwei Krystallwasser enthaltende Baryumsalz hat Prof. Muthmann dargestellt und analysirt.

Die imidosulfonsauren Salze des Ammoniums und Kaliums wurden bereits von Münzing[2]) gemessen. Die Angaben wurden controlirt und

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, **31**, 1648.

2) Zeitschr. f. Kryst. **14**, 62.

vervollständigt. Das imidosulfonsaure Baryum, welches ebenfalls mit zwei Wasser krystallisirt, liefert nur mikroskopische Blättchen, welche aber dem correspondirenden methionsauren Salze sehr ähnlich sind.

Die ausserordentlich grosse krystallographische Aehnlichkeit der methionsauren Salze mit den imidosulfonsauren ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung.

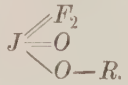
	Krystallaxen	β	Spec. Gew.	Topische Axen	Mol.-Vol.	Spaltbarkeit	Axenebene
Methions. Ammonium	1,6383:1:0,96964	88°18′	1,8330	6,8204:4,1599:4,0052	114,57	v.{001}	⊥{010}
Imidosulfons. Ammonium	1,6443:1:0,9672	87 15	2,0710	6,5816:4,0027:3,8690	101,88	unv.{001} v.{100}	⊥{010}
Methions. Kalium	1,6160:1:0,93625	89 49	2,3763	6,6632:4,1233:3,8600	106,06	v.{001}	⊥{010}
Imidosulfons. Kalium	1,6636:1:0,9604	88 41	2,5145	6,6192:3,9789:3,7213	100,62	unv.{001} v.{100}	⊥{010}

Die specifischen Gewichte beider Salzreihen zeigen eine ausserordentliche Höhe.

3. Ersetzung von Sauerstoff durch Halogen.

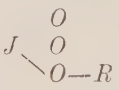
Die Frage einer isomorphen Ersetzung von Hydroxyl durch Halogen, insbesondere durch Fluor, ist für die Mineralogie bedeutungsvoll genug, um ihre Lösung anzustreben. Aber alle Versuche, sie auf experimentellem Wege in bejahendem Sinne zu lösen, sind erfolglos geblieben. Dass bei einer Ersetzung von Sauerstoff durch Halogen die Krystallstructur nur in mässiger Weise modificirt wird, soll in diesem Abschnitte gezeigt werden. Ob aber auch eine Fähigkeit, zusammenzukrystallisiren, zwischen solchen Krystallmolekülen besteht, konnte nicht erwiesen werden; ja es muss, wenn man die Verhältnisse bei den untersuchten Substanzen betrachtet, als sehr unwahrscheinlich gedacht werden, dass isomorphe Verhältnisse in diesen Fällen herrschen. In dieser Annahme wurden auch die folgenden Untersuchungen den früheren Beispielen für das Vorhandensein einer ähnlichen Krystallstructur bei fehlender eigentlicher Isomorphie angereiht.

Ausgegangen wurde von den fluorirten anorganischen Salzen, welche Weinland[1]) dargestellt hat. Zu einem Vergleiche geeignet erwiesen sich nur die fluorjodsauren Salze von der Formel:



1) Habilitationsschrift. Univers. München 1899.

Die entsprechenden jodsauren Salze



wurden bereits von Eakle[1]) untersucht. Dieselben sind dimorph. Das Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalz (letzteres vom Verf. untersucht) sind regulär, das Ammonium-, Natrium- und Silbersalz dagegen rhombisch. Vermuthlich sind auch die regulären Salze in Wirklichkeit rhombisch; wenigstens weisen die Aetzfiguren auf eine complicirte Zwillingsbildung hin.

Es zeigt sich nun, dass die Krystalle der fluorjodsauren Alkalisalze, nämlich das Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsalz, sehr ähnliche Axenverhältnisse aufweisen wie die rhombische Reihe der jodsauren Salze. Der Habitus der beiden Salzreihen ist freilich ein sehr verschiedener.

Die fluorjodsauren Salze sind tafelig nach der Basis und pinakoidal ausgebildet, die jodsauren Salze meist prismatisch; doch ist das Natriumsalz tafelig nach der Basis, das Silbersalz ebenfalls und domatisch, und das verschiedene Lösungsmittel muss immerhin in Anrechnung gebracht werden.

Die fluorjodsauren Salze sind aus concentrirter Flusssäure krystallisirt, die jodsauren Salze natürlich aus Wasser.

Um die Aehnlichkeit des fluorjodsauren Ammoniums mit dem jodsauren Ammonium besser hervortreten zu lassen, setze ich ihre Hauptwinkel neben einander:

Kanten:	Fluorjods. Ammonium:	Jodsaures Ammonium:
(001) : (101)	55° 1′	55°10′
(001) : (011)	54 40	55 6
(001) : (112)	45 14	45 26

Eine vergleichende Tabelle der Axenverhältnisse beider Salzreihen ergiebt folgende Uebereinstimmung:

	a : b : c
Jodsaures Silber	0,8832 : 1 : 1,3072
Jodsaures Natrium	0,9046 : 1 : 1,2815
Jodsaures Ammonium	0,9948 : 1 : 1,4335
Fluorjodsaures Ammonium	0,9871 : 1 : 1,4107
Fluorjodsaures Kalium	0,9925 : 1 : 1,4148
Fluorjodsaures Rubidium	0,9855 : 1 : 1,4423

Die überaus leichte Zersetzlichkeit der Fluorjodate liess keine Bestimmung des specifischen Gewichtes zu. Ebensowenig konnte natürlich ein Versuch, isomorphe Mischungen zu bilden, von Erfolg sein.

Das fluorjodsaure Rubidium krystallisirt noch der Reihe entsprechend, das Cäsiumsalz hingegen zwar ebenfalls rhombisch, aber in vollständig

1) Zeitschr. f. Kryst. **26**, 558 f.

anderer Ausbildung und mit abweichendem Axenverhältnisse. Die sehr formenreichen Krystalle besitzen das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1{,}1765 : 1 : 0{,}5603.$$

Ausser den Fluorjodaten wurden noch Fluorderivate der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Selensäure, sowie Fluormanganite untersucht. Die entsprechenden Sauerstoffsalze sind aber entweder nicht bekannt oder enthalten verschiedene Mengen von Krystallwasser.

Nachdem einmal die Aufmerksamkeit auf diese Verhältnisse gelenkt war, habe ich selbstverständlich nach weiteren Beispielen in dieser Hinsicht gesucht. Leider vermochte ich in der ganzen organischen Chemie keine einwandfreien Beispiele aufzufinden. Dagegen zeigten gewisse anorganische Oxyde und Chloride so merkwürdige Uebereinstimmungen, dass es wundern muss, dass noch Niemand sie bemerkt hat.

Die Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide der Erdalkalien krystallisiren regulär. Die von Brügelmann dargestellten Oxyde dieser Metalle ebenfalls. Beide krystallisiren in Würfeln, zeigen eine eigenthümliche Streifung nach dem Pyramidenwürfel und spalten nach dem Oktaëder.

Ferner ist Kupferchlorür, -bromür und -jodür regulär, ebenso der Cuprit.

Bleichlorid krystallisirt rhombisch mit ähnlichen Axen wie das Bleioxyd:

	a	: b	: c
$PbCl_2$	0,5937	: 1	: 0,8401
PbO [1]	0,6706	: 1	: 0,9764

Das Chlorid und Bromid des Quecksilbers krystallisirt im gleichen Systeme wie das Oxyd, nämlich rhombisch:

	a	: b	: c
$HgCl_2$	0,6693	: 1	: 0,9356
$HgBr_2$	0,682	: 1	: 0,997
HgO	0,6523	: 1	: 0,9456

Das Chlorid des Eisens und das Fluorid des Cers [2] stimmen im Axenverhältnisse gut mit den Oxyden des Eisens und Aluminiums:

	a	:	c
Ce_2F_6	1	:	1,3736
Fe_2Cl_6	1	:	1,235
Fe_2O_3	1	:	1,364
Al_2O_3	1	:	1,359

Auch das Arsen und das Antimon zeigen übereinstimmende Verhältnisse, besonders das Antimonsesquichlorid und Antimonoxychlorid:

1) Die b- und c-Axe wurden gewechselt.

2) Auch das Ceroxyfluorid $Ce_2O_2F_2$ ist hexagonal.

	a	: b :	c	β
$Sb_2O_2Cl_2$	0,7587	: 1 :	0,8936	76°34′
Sb_2Cl_6	0,792	: 1 :	0,878	90 0
Sb_2Br_6	0,817	: 1 :	0,869	90 0
Sb_2J_6	0,8204[1]	: 1 :	0,6682	70 16
Sb_2O_3	0,6734[2]	: 1 :	0,7828[2]	90 0
As_2O_3	0,6890[2]	: 1 :	0,8080[2]	93 57

Aus den angeführten Beispielen lässt sich der Schluss ziehen, dass Sauerstoff und Halogen im Molekül sich ersetzend die Krystallstructur nur in mässiger Weise beeinflussen. Isomorphe Beziehungen in den besprochenen Salzen lassen sich wohl kaum im Ernste annehmen.

Zum Schlusse muss noch Einiges über die Bestimmung der specifischen Gewichte bemerkt werden. Die stark zerkleinerten Krystalle wurden nach Retgers[3] mit Hülfe einer schweren Flüssigkeit, als welche gewöhnlich Acetylentetrabromid[4] gute Dienste leistete, fractionirt. Die schwerste Fraction, welche die reinsten und durchsichtigsten Krystallsplitter enthielt, diente zur Bestimmung des specifischen Gewichtes. Nach Ostwald[5] wurde eine gebogene Pipette verwendet, welche grosse Genauigkeit erzielt. Dieses Verfahren ist nicht nur sehr genau, sondern auch verhältnissmässig einfach, wenn die nöthige Uebung erlangt ist.

Specieller Theil.

Orthosulfobenzoësäure $C_6H_4{<}^{COOH}_{SO_3H}$.

Rhombisch bipyramidal (?).

$$a : b : c = 0{,}6678 : 1 : 1{,}2074.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $s\{221\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Die leicht in schönen, klaren und spiegelnden, mehrere Millimeter grossen Krystallen aus Wasser (besonders, wenn eine die Dissociation ver-

Fig. 1.

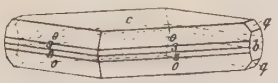
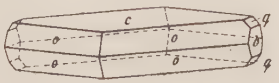


Fig. 2.



mindernde Säure zugesetzt wird) zu erhaltende Substanz ist tafelig nach der Basis $c\{001\}$ ausgebildet und zeigt hauptsächlich und gewöhnlich allein von allen Randflächen $o\{111\}$. Oefters tritt noch $q\{011\}$ und dann auch

1) Dia a-Axe ist halbirt.
2) Die a- und c-Axe ist verdoppelt.
3) Zeitschr. f. phys. Chemie 1889, **3**, 289.
4) Muthmann, Zeitschr. f. Kryst. 1899, **30**, 73.
5) Journ. f. prakt. Chem. 1877, **16**, 396.

$b\{010\}$ hinzu. Die zweite Pyramide $s\{221\}$ zeigt sich oft angedeutet, ist aber selten gut messbar (Fig. 1 und 2).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	$112^0 32'$
$c : o = (001) : (111)$	$*65^0 18'$	34	$64^0 56' — 65^0 32'$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$*98\ 9$	28	$97\ 55 — 98\ 18$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$60\ 39$	8	$60\ 34 — 60\ 45$	$60\ 36$
$c : q = (001) : (011)$	$50\ 29$	8	$50\ 22 — 50\ 41$	$50\ 22$
$s : o = (221) : (111)$	$11\ 44$	3	$11\ 44 — 11\ 44\frac{1}{2}$	$11\ 45$
$s' : o = (\bar{2}21) : (111)$	$104\ 14$	2	$104\ 13\frac{1}{2} — 104\ 14\frac{1}{2}$	$104\ 13$
$s : o = (2\bar{2}1) : (111)$	$64\ 22$	2	$64\ 22 — 64\ 22$	$64\ 20$

Spaltbarkeit sehr vollkommen parallel der Basis $c\{001\}$, nicht so vollkommen nach dem Pinakoid $b\{010\}$ und ziemlich deutlich nach dem Prisma $m\{110\}$.

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, negativ. Ebene der optischen Axen parallel $b\{010\}$; spitze Bisectrix parallel der a-Axe, die stumpfe folglich senkrecht auf $c\{001\}$.

Der Winkel der optischen Axen ergab sich in Luft für

Natriumlicht $2E_{Na} = 84^0 39'$

Lithiumlicht $2E_{Li} = 84\ 36$

in Methylenjodid von $n = 1{,}7205$ für

Natriumlicht $2H_{Na} = 46^0 6\frac{1}{2}'$

Lithiumlicht $2H_{Li} = 45\ 3$

Der mittlere Brechungsindex wurde bestimmt zu

$$\beta = 1{,}4958\ (Na),$$

daraus ergiebt sich der wahre Axenwinkel für Natriumlicht

$$2V_{Na} = 53^0 29'.$$

Specifisches Gewicht, in Aethylenbromid bestimmt, im Mittel

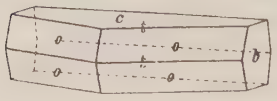
$$n = 1{,}5239.$$

Die topischen Axen berechnen sich daraus:

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}6584 : 5{,}4789 : 6{,}6151.$$

Die aus wässeriger oder saurer Lösung erhaltenen Krystalle zeigen keine Hemimorphie weder im Habitus, noch in Aetzfiguren, noch beim Bestäuben nach Kundt'scher Methode. Aus Cäsiumsalz-haltiger Lösung ausgeschiedene Krystalle sind typisch hemimorph (s. Fig. 3) und werden stark pyroëlektrisch (vergl. S. 6). Am analogen Pole zeigen sie $t\{\bar{2}01\}$, eine sonst nie auftretende Form, und am antilogen Pole $o\{111\}$. Sie sind nach $c\{001\}$ tafelig und zeigen nur noch $b\{010\}$.

Fig. 3.



Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : o = (001) : (111) =$	65°11′	6	64°52′— 65°22′	65°18′
$c : t = (001) : (\bar{2}01)$	74 34	3	74 21 — 74 52	74 32½

Orthosulfobenzoësaures Ammonium $C_6H_4 < {SO_3NH_4 \atop COOH}$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6726 : 1 : 1{,}1946.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $r\{102\}$, $q\{011\}$, $s\{214\}$, $b\{010\}$.

Zweierlei Arten von Krystallen, in den extremsten Fällen von recht verschiedenem Habitus, wurden beobachtet, je nachdem die Lösung mehr oder weniger freie Säure enthielt. Im ersteren Falle waren die Krystalle einfacher und bestanden aus der Basis vorherrschend und den beiden Domen $r\{102\}$ und $q\{011\}$ als Randflächen, zugleich etwas nach der a-Axe verlängert. Im zweiten Falle waren sie sehr stark nach der b-Axe gestreckt, bei vorherrschendem $r\{102\}$ trat die Basis sehr zurück, während die Pyramide $s\{214\}$ ihnen ein lang zugespitztes Aussehen gab, das durch $q\{011\}$

Fig. 4.

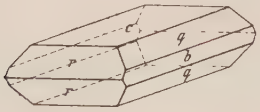
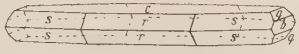


Fig. 5.



noch erhöht wurde. Ganz schmal trat $b\{010\}$ auf. Meist waren sie am einen Ende der b-Axe festgewachsen, so dass sie wie kleine 2—3 mm lange Obeliske in der Mutterlauge standen. Mit den übrigen Alkalisalzen der Orthosulfobenzoësäure wäre keine Aehnlichkeit im Habitus bemerkbar, wenn nicht auch einmal das Kaliumsalz Krystalle geliefert hätte, die den einfachen Krystallen des Ammoniumsalzes entsprochen hätten. Der gewöhnliche Habitus der Alkalisalze wurde am Ammoniumsalze nie beobachtet (Fig. 4, 5).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	112°16′
$c : q = (001) : (011)$	*50° 2′	38	49°51′ — 50°13′	—
$c : r = (001) : (102)$	*41 31	20	41 9 — 41 44	—
$q : r = (011) : (102)$	61 21	4	59 25 — 61 48	61 15
$r : s = (102) : (214)$	12 33	10	12 11 — 13 10	12 35
$s : s = (214) : (\bar{2}14)$	80 10	1	—	81 0
$s : s = (214) : (2\bar{1}4)$	93 29	4	93 13 — 93 47	93 34
$q : s = (011) : (214)$	50 41	2	50 30 — 50 44	50 39

Es wurde eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ und eine fast ebenso vollkommene nach $b\{010\}$ bemerkt.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$. Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe. Auf der Basis $c\{001\}$ tritt also die stumpfe Bisectrix aus.

Der Winkel der optischen Axen wurde gemessen in Luft

für Natriumlicht $2E_{Na} = 45^0\ 4'$

für Lithiumlicht $2E_{Li} = 45\ 22$

und in Aethylenbromid $(n = 1{,}5767)$

für Natriumlicht $2H_{Na} = 28^0\ 9'$

für Lithiumlicht $2H_{Li} = 28\ 17$

Der mittlere Brechungsindex ergab sich bei Natriumlicht zu

$$\beta = 1{,}6010.$$

Hieraus berechnet sich der wahre Axenwinkel:

$$2V_{Na} = 26^0\ 53'.$$

Die Doppelbrechung ist negativ; Dispersion $\varrho > v$.

Das specifische Gewicht wurde in Aethylenbromid bestimmt:

$$n = 1{,}4521.$$

Hieraus ergeben sich die topischen Axen zu

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}8511 : 5{,}7256 : 6{,}8397.$$

Die Aetzfiguren entsprechen der rhombischen Holoëdrie, wenn sie auch nicht besonders scharf erhalten wurden. Eine Bestäubung nach Kundt'scher Methode hatte keinen Erfolg.

Orthosulfobenzoësaures Kalium $C_6H_4{<}^{SO_3K}_{COOH}$

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6845 : 1 : 1{,}2305.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$.

Die Krystalle sind tafelig nach der Basis $c\{001\}$ und zeigen einen ziemlich regelmässigen sechsseitigen Umriss, indem als Randflächen $q\{011\}$ und $o\{111\}$ auftreten, schmal ist gewöhnlich $b\{010\}$ vorhanden, nicht messbar $m\{110\}$ und einmal beobachtet $n\{120\}$, sehr klein aber gut spiegelnd.

Fig. 6.

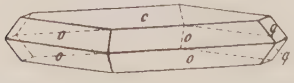
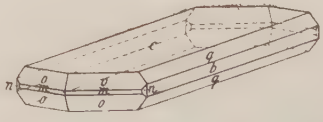


Fig. 7.



Zuweilen sind die Krystalle nach der Axe a gestreckt und zwar werden sie, wenn der Gehalt der Mutterlauge an freier Säure zunimmt, schliesslich fast stengelig nach der a-Axe, wobei aber immer noch die Basis vorherrscht. Einmal wurden auch Krystalle, welche den einfachen Formen des Ammonium-

salzes entsprachen, beobachtet, doch waren die Flächen zu schlecht zur Messung (Fig. 5, 6).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	111°13′
$c : q = (001) : (011)$	*50°54′	35	50°10′ — 51°40′	—
$c : o = (001) : (111)$	*65 26	24	65 7 — 65 53	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	59 6	17	58 39 — 60 15	59 11
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	97 29	11	96 52 — 97 58	97 31
$b : n = (010) : (120)$	36 11	1	—	36 17

Nur eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis $c\{001\}$ ist vorhanden.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$.

Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe, infolge dessen ist auf der Basis die stumpfe Bisectrix in Konoskop sichtbar.

Der stumpfe Axenwinkel wurde in Aethylenbromid vom Brechungsindex $n_D = 1{,}5767$ gemessen

$$2H_{Na} = 140°31'.$$

Der mittlere Brechungsindex ergab sich zu

$$\beta = 1{,}5930.$$

Daraus berechnet sich der wahre, spitze Axenwinkel für Natriumlicht

$$2V_{Na} = 42°38'.$$

Die Doppelbrechung ist negativ; Dispersion $\varrho > v$.

Das specifische Gewicht wurde in Aethylenbromid bestimmt:

$$n = 1{,}7040.$$

Die topischen Axen ergeben sich daher:

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}8098 : 5{,}5659 : 6{,}6411.$$

Die Aetzfiguren entsprechen der rhombischen Holoëdrie. Nach Kundtscher Methode behandelt zeigen die Krystalle keine Pyroëlektricität.

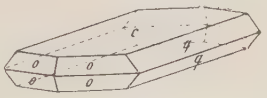
Orthosulfobenzoësaures Cäsium $C_6H_4{<}^{SO_3Cs}_{COOH}$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6552 : 1 : 1{,}1572.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $s\{112\}$.

Fig. 8.



Die Krystalle (Fig. 8) gleichen im Allgemeinen den gleichmässig ausgebildeten Krystallen des Kaliumsalzes. $m\{110\}$ und $n\{120\}$ wurden nie bemerkt, dagegen am analogen Pole schmal aber messbar $s\{112\}$, endlich ein nicht messbares flaches Brachydoma, vielleicht $\{012\}$.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	113° 32′
$c : q = (001) : (011)$	*49° 10′	6	49° 6′ — 49° 14′	—
$c : o = (001) : (111)$	*64 39	12	64 20 — 64 59	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	59 26	6	59 12 — 59 42	59 23
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	97 55	4	97 43 — 98 9	98 12
$c : s = (001) : (112)$	46 43	1	—	46 33

Nur eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach $c\{001\}$ wurde beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$.

Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe.

Das specifische Gewicht wurde mit Acetylentetrabromid bestimmt:

$$n = 2{,}1474.$$

Das topische Axenverhältniss ist:

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}8592 : 5{,}8900 : 6{,}8159.$$

Aetzfiguren auf der Basis zeigten monosymmetrischen Charakter. Bestäubung mit Mennige und Schwefel erwies eine starke Pyroëlektricität in der a-Axe.

Phtalsaures Rubidium $C_6H_4{<}^{COORb}_{COOH}$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6577 : 1 : 1{,}2985.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$, $s\{112\}$.

Die Krystalle zeigen im Allgemeinen den Habitus des orthosulfobenzoësauren Cäsiums, sind aber meistens nach der a-Axe stark verkürzt.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	113° 20′
$c : q = (001) : (011)$	*52° 24′	16	52° 17′ — 52° 36′	—
$c : o = (001) : (111)$	*67 4	18	66 29 — 67 34	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	100 47	4	100 38 — 100 53	100 37
$c : s = (001) : (112)$	49 32	2	49 9 — 49 54	49 46

Nach der Basis $c\{001\}$ wurde eine sehr vollkommene Spaltbarkeit beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$.

Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe.

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt:

$$n = 1{,}9331.$$

Das topische Axenverhältniss berechnet sich:

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}5065 : 5{,}3315 : 6{,}9230.$$

Die Aetzfiguren zeigten einen deutlichen monosymmetrischen Charakter auf der Basis $c\{001\}$. Die a-Axe ist also polar, wenn auch die Pyroëlektricität derselben sich nicht sicher feststellen liess.

Phtalsaures Cäsium $C_6H_4{<}^{COOCs}_{COOH}$.

Rhombisch pyramidal.

$$a : b : c = 0{,}6088 : 1 : 1{,}1855.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $b\{010\}$.

Die Krystalle gleichen den entsprechenden Combinationen des Rubidiumsalzes vollständig im Habitus.

Ebenso wie dieses sind sie tafelig und nach der a-Axe verkürzt. Das natürlich etwas spärliche Material erlaubte keine Versuche, eine reichere Combination zu erhalten.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	—	—	117° 20′
$c : q = (001) : (011)$	*49° 51′	27	49° 8′ — 50° 42′	—
$c : o = (001) : (111)$	*66 19	22	66 0 — 66 49	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	57 6	8	56 44 — 57 24	56 53
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	77 5	5	76 46 — 77 22	77 4

Eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit fand sich parallel der Basis $c\{001\}$.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$.

Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe. Auf der Basis tritt daher die stumpfe Bisectrix aus.

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt zu

$$n = 2{,}1777.$$

Die topischen Axen sind daher

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}4974 : 5{,}7449 : 6{,}8105.$$

Die Krystalle zeigen die gleichen Erscheinungen der Hemimorphie der a-Axe wie das Rubidiumsalz.

Phtalsaures Rubidium (krystallwasserhaltig)

$$C_6H_4{<}^{COORb}_{COOH} + 1H_2O.$$

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6982 : 1 : 0{,}3236; \quad \beta = 83°43'.$$

Beob. Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $p\{121\}$, $q\{011\}$, $o\{112\}$, $\omega\{\bar{3}21\}$.

Die trüben Krystalle sind meistens am einen Ende festgewachsen. Ihre Grösse beträgt ungefähr einen Millimeter. Sie sind langprismatisch, die

Pinakoïde treten stark zurück. Die Endflächen sind klein aber glänzend. Sehr oft befinden sich, vom Ende ausgehend, Löcher, die tief in den Krystall hineinreichen, so dass manchmal die Endflächen ganz unterdrückt sind.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : b = (110) : (010) =$	*59° 39½′	23	59° 24′ — 59° 52′	—
$m : p = (110) : (121)$	*48 43	8	48 42 — 48 46	—
$b : p = (010) : (121)$	*61 40	8	61 40 — 61 44	—
$p : q = (121) : (011)$	27 0½	4	26 58½ — 27 1½	27° 5′
$s : o = (011) : (112)$	17 30½	4	17 26 — 17 38	17 36
$m : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{3}11)$	54 10	6	54 5 — 54 30	54 16
$b : q = (010) : (011)$	72 12	1	—	72 12
$b : o = (010) : (112)$	80 58	4	80 57 — 81 1	80 56
$a : p = (100) : (121)$	60 46	1	—	60 52½
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{3}21)$	67 41	1	—	67 34
$m : p = (\bar{1}10) : (121)$	79 37	3	79 35 — 79 49	79 36

Eine undeutliche Spaltbarkeit wurde nach $c\{001\}$ beobachtet.

Die optischen Eigenschaften sind durch Trübung verdeckt und durch die Wachsthumserscheinungen stark gestört. Die Auslöschung auf $a\{100\}$ ist vertical.

In Acetylentetrabromid bestimmt, ergab sich das specifische Gewicht zu

$$n = 1{,}6829.$$

Die topischen Axen sind daher:

$$\chi : \varphi : \omega = 13{,}1621 : 7{,}7507 : 2{,}3228.$$

Benzolsulfonsaures Ammonium $C_6H_5\text{-}SO_3NH_4$.

Rhombisch (bisphenoïdisch?).

$$a : b : c = 0{,}9646 : 1 : 1{,}9655.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$, $s\{012\}$.

Die Krystalle sind dünntafelig nach der Basis $\{001\}$. Sie erreichen oft eine Grösse von mehreren Quadratcentimetern. Weibull[1]), welcher eine Reihe benzolsulfonsaurer Salze untersuchte, hat auch dieses Ammoniumsalz gemessen. Genauere Kenntniss dieser Verbindung war erwünscht. Die Fläche $s\{012\}$ kann nur als wahrscheinlich betrachtet werden.

			Zirngiebl.		Weibull.	
Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Ber.:	Gem.:	Ber.:
$cr = (001) : (101) =$	*63° 52′	4	63° 47′ — 64° 0′	—	*63° 46′	—
$co = (001) : (111)$	70 33	8	69 49 — 71 2	—	—	—
$oo = (111) : (1\bar{1}1)$	—	—	—	81° 43′	*81 23	—
$oo = (111) : (\bar{1}11)$	85 26	2	85 23 — 85 29	85 30	84 54	85° 35′

1) Mats Weibull, Zeitschr. f. Kryst. **15**, 235.

Nach der Basis $c\{001\}$ liess sich eine undeutliche Spaltbarkeit wahrnehmen.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $\{100\}$. Die erste Bisectrix fällt mit der c-Axe zusammen. Der Axenwinkel in Luft für Natriumlicht beträgt $33^0 36'$.

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, positiv. Die Dispersion ist stark, $\varrho > v$.

Mit Aethylenbromid bestimmt, ergab sich $n = 1{,}342$.

Die topischen Axen sind daher:

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}9522 : 4{,}0972 : 8{,}0530.$$

Aetzfiguren und Bestäubungsversuche waren erfolglos. Die Ausbildung der Krystalle ist aber oft hemiëdrisch.

Benzoësaures Ammonium $C_6H_5 \cdot COONH_4$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9873 : 1 : 2{,}1505.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $r\{101\}$.

Die Krystalle sind tafelig nach der Basis $c\{001\}$. Sie wurden bereits von Marignac[1]) gemessen. Es finden sich Zwillinge von der Art, dass die c-Axe gemeinsam ist, während der eine der Krystalle 90^0 um den anderen gedreht ist. Messungen an diesen dünnen Zwillingskrystallen liessen sich nicht ausführen; sie wurden optisch festgestellt. Ein Beweis für Hemiëdrie liess sich nicht erbringen.

		Zirngiebl.			Marignac.	
Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Ber.:	Gem.:	Ber.:
$co = (001):(111)$	$*71^0 54\frac{1}{2}$	16	$71^0 29'$—$72^0 26'$	—	$*71^0 58'$	—
$oo = (111):(1\bar{1}1)$	*83 48	6	83 40—83 56	—	*83 48	—
$oo = (111):(\bar{1}11)$	85 6	5	84 55—85 17	$85^0 8'$	85 10	$85^0 12'$
$cr = (001):(101)$	65 15	2	65 13—65 18	$65 20\frac{1}{2}$	65 30	65 25
$(110):(\bar{1}10)$	—	—	—	90 44	—	—

Eine vollkommene Spaltbarkeit findet sich parallel der Basis $c\{001\}$.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $\{100\}$. Die erste Bisectrix fällt mit der c-Axe zusammen. Der Axenwinkel in Luft für Natriumlicht $2E_{Na} = 67^0 0{,}5'$.

Die Doppelbrechung ist stark, positiv. Die Dispersion ist schwach, $v > \varrho$.

Mit Aethylenbromid bestimmt ergab sich das specifische Gewicht zu $n = 1{,}260$. Schröder[2]) fand $n = 1{,}264$.

Hieraus ergeben sich die topischen Axen

$$\chi : \psi : \omega = 3{,}6802 : 3{,}7275 : 8{,}0160.$$

1) Marignac, Ann. d. Min. (5) **12**.

2) Schröder, Dichtigkeitsmessungen.

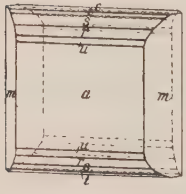
Labiles Chlorid der Orthosulfobenozoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\}Cl_2$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}8103 : 1 : 2{,}0997.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $t\{103\}$, $c\{001\}$, $u\{201\}$.

Fig. 9.



Die Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid $a\{100\}$ und erreichen eine Grösse von 1 qcm bei einer Dicke von 2 mm. Die Reflexe der Flächen sind an frischen Krystallen gut. Sehr schmal treten die Basis $c\{001\}$ und das Doma $u\{201\}$ auf; besonders waren die Messungen an letzterer Fläche unsicher. Im Gegensatze zum stabilen Chlorid traten am labilen niemals das Brachypinakoid oder Pyramiden auf (Fig. 9).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	*61° 5′	18	60° 54′ — 61° 25′	—
$a : r = (100) : (101)$	*40 46	15	40 35 — 40 55	—
$a : s = (100) : (102)$	59 52	12	59 30 — 60 9	59° 53′
$a : t = (100) : (103)$	73 54	6	73 25 — 74 13	73 58
$a : u = (100) : (201)$	22 20	1	— —	23 19
$m : r = (110) : (101)$	68 28	6	68 23 — 68 33	68 31
$m : s = (110) : (102)$	75 56	2	75 55 — 75 58	75 58

Es wurde eine nach der Basis $c\{001\}$ ziemlich gute Spaltbarkeit und eine noch deutliche nach dem Prisma $m\{110\}$ wahrgenommen.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Pinakoid $a\{100\}$. Die spitze Bisectrix liegt in der c-Axe.

Der Axenwinkel in Luft beträgt:

$$2E_{Na} = 60°57′, \quad 2E_{Li} = 60°22′.$$

Die Doppelbrechung ist stark, negativ.

Das specifische Gewicht wurde in Quecksilberjodkaliumlösung bestimmt:

$$n = 1{,}6597.$$

Daraus berechnet sich das topische Axenverhältniss:

$$\gamma : \psi : \omega = 6{,}0800 : 3{,}3042 : 7{,}0520.$$

Stabiles Chlorid der Orthosulfobenzoësäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\}Cl_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}8553 : 1 : 2{,}0069; \quad \beta = 89°27′.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $o\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{\bar{1}02\}$, $n\{210\}$, $p\{\bar{1}22\}$, $\omega\{\bar{3}22\}$.

Die Krystalle zeigen einen stark variirenden Habitus. Theils gleichen sie der labilen Modification, theils sind sie durch starke Ausbildung von $r\{101\}$ und $\varrho\{\bar{1}01\}$ keilförmig oder tafelig nach einer dieser Formen verzerrt. Stets aber unterscheiden sie sich von der labilen Modification durch, wenn auch nur schwaches Auftreten der Pyramide $p\{\bar{1}22\}$. Einige Krystalle zeigten diese Pyramide gross ausgebildet und wiesen dann auch noch eine zweite auf, nämlich $\omega\{\bar{3}22\}$, die aber nur recht mässige Reflexe lieferte. Die Domenzone ist weniger reichhaltig als diejenige des labilen Chlorides. Die frischen Krystalle liefern gute Messungen.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	*61° 43′	44	61° 52′ — 61° 4′	—
$a : r = (100) : (101)$	*42 31	21	42 16 — 42 37	—
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	*43 3	21	42 37 — 43 17	—
$a : c = (100) : (001)$	89 27	18	89 15 — 89 46	89° 27′
$a : n = (100) : (210)$	42 50	9	42 38 — 43 5	42 54
$a : s = (100) : (102)$	61 2	12	60 50 — 61 15	61 10
$a : \sigma = (100) : (\bar{1}02)$	62 4	10	61 50 — 62 10	62 3½
$m : r = (110) : (101)$	69 36	4	69 32 — 69 40	69 33½
$m : s = (110) : (102)$	76 53	2	76 53 — 76 54	76 47½
$a : p = (\bar{1}00) : (\bar{1}22)$	76 38	8	76 30 — 76 43	76 42
$b : p = (010) : (\bar{1}22)$	29 24	20	29 13 — 29 37	29 24½
$m : p = (\bar{1}10) : (\bar{1}12)$	28 53	6	28 45 — 29 10	29 10
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{3}22)$	53 6	8	52 54 — 53 16	54 17
$b : \omega = (010) : (\bar{3}22)$	44 51	4	44 33 — 45 10	43 23

Eine undeutliche Spaltbarkeit nach der Basis $c\{001\}$ wurde bemerkt.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die spitze Bisectrix liegt in der b-Axe. Die zweite Bisectrix bildet mit der c-Axe einen Winkel von 1° im stumpfen Axenwinkel.

Der Axenwinkel in Luft beträgt:

$$2E_{Na} = 60°7', \quad 2E_{Li} = 59°39'.$$

Die Doppelbrechung ist stark, positiv.

Das specifische Gewicht wurde in Quecksilberjodidkalium bestimmt:

$$n = 1{,}6687.$$

Daraus ergiebt sich das Verhältniss der topischen Axen:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}2630 : 3{,}3758 : 6{,}7749.$$

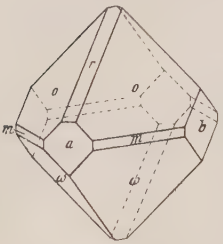
Methionsaures Ammonium $CH_2(SO_3NH_4)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6383 : 1 : 0{,}9696; \quad \beta = 88°18'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $s\{021\}$, $n\{310\}$.

Fig. 10.



Die Krystalle sind öfters in der Art ausgebildet, dass $m\{110\}$ und $r\{101\}$ ziemlich gleich breite Abstumpfungen der Pyramidenkanten bilden. Die Symmetrieebene $b\{010\}$ tritt meist stark zurück. Gewöhnlich aber sind die Krystalle nach der c-Axe etwas gestreckt. Die Pyramidenflächen sind annähernd gleichmässig entwickelt. Das Prisma $n\{310\}$ und das Klinodoma $t\{021\}$ wurden nur einmal an verschiedenen Krystallen wahrgenommen. Die Flächen von n gaben befriedigende, diejenigen von s gute Reflexe.

Es gelingt leicht, aus Wasser Krystalle bis zur Grösse eines Centimeters zu erhalten (Fig. 10).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerte:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	*58° 35′	18	58° 21′ — 58° 54′	—
$b : o = (010) : (111)$	*50 32	13	50 28 — 50 38	—
$a : o = (100) : (111)$	*65 56	12	65 51 — 66 9	—
$o : \omega = (111) : (\bar{1}11)$	45 58	10	45 49 — 46 9	46° 3′
$o : m = (111) : (\bar{1}10)$	70 36	2	70 32 — 70 40	70 32
$o : m = (111) : (110)$	40 55	3	40 53 — 41 1	40 56
$\omega : m = (\bar{1}11) : (110)$	69 6	1	— —	68 48
$\omega : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	41 47	4	41 36 — 41 55	41 45
$a : r = (100) : (101)$	58 4	2	58 3½ — 58 4	58 7
$a : n = (100) : (310)$	28 40	4	28 36 — 28 44	28 39
$b : s = (010) : (021)$	27 25	2	27 17 — 27 28	27 17
$\omega : s = (\bar{1}11) : (021)$	29 1	1	— —	28 59

Es wurde eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Die erste Bisectrix liegt parallel der b-Axe, die zweite Bisectrix ist 39° gegen die c-Axe im stumpfen Axenwinkel geneigt. Der Axenwinkel wurde an einer nach der Symmetrieebene geschliffenen Platte in Methylenjodid vom Brechungsindex $n = 1{,}7035$ für Natriumlicht gemessen:

$$2H_a = 71^0\ 14\tfrac{1}{2}'.$$

Der mittlere Brechungsindex für Natriumlicht wurde bestimmt zu

$$\beta_{Na} = 1{,}5504.$$

Hieraus berechnet sich der wahre Axenwinkel

$$2V_a = 79^0\ 34\tfrac{1}{2}'.$$

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und negativ. Die Dispersion horizontal, $\varrho < v$.

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt:

$$n = 1{,}8330.$$

Das Verhältniss der topischen Axen ergiebt sich daraus:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}8204 : 4{,}1599 : 4{,}0052.$$

Die Aetzfiguren ähneln denen des Kaliumsalzes, sind aber weniger scharf.

Methionsaures Kalium $CH_2(SO_3K)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}61600 : 1 : 0{,}93625; \quad \beta = 89^0 49'.$$

Fig. 11.

Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $a\{100\}$.

Die Krystalle sind nach der c-Axe verlängert, entweder mehr tafelig nach $b\{010\}$ oder prismatisch nach $m\{110\}$. Das Orthopinakoid $a\{100\}$ ist schmal, giebt aber sehr gute Reflexe. Die vordere und hintere Hemipyramide sind öfters ziemlich gleichmässig, gewöhnlich ist aber die hintere Hemipyramide vorherrschend ausgebildet. Die Flächen sind insgesammt eben und sehr schön spiegelnd (Fig. 11).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	$= *58^0 15'$	22	$58^0 6\frac{1}{2}' — 58^0 23\frac{1}{2}'$	—
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$*67\ 11\frac{1}{2}$	8	$66\ 59\frac{1}{2} — 67\ 13\frac{1}{2}$	—
$b : \omega = (010) : (\bar{1}11)$	$*50\ 57$	17	$50\ 50 — 51\ 1\frac{1}{2}$	—
$m : \omega = (110) : (\bar{1}11)$	$70\ 41\frac{1}{2}$	4	$70\ 40 — 70\ 43$	$70^0 43'$
$m : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	$42\ 18$	12	$42\ 11 — 42\ 25\frac{1}{2}$	$42\ 17$
$b : o = (010) : (111)$	$51\ 2$	4	$50\ 56 — 51\ 8$	$50\ 59$
$o : \omega = (\bar{1}11) : (111)$	$45\ 55$	8	$45\ 48 — 46\ 1$	$45\ 51\frac{1}{2}$
$m : o = (110) : (111)$	$42\ 7$	12	$41\ 59 — 42\ 13$	$42\ 10$

Eine nach der Basis vollkommene Spaltbarkeit wurde constatirt.

$$a : c = (100) : (001) = 89^0 48' \text{ (Mittelwerth)}.$$

Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Bisectrix ist 41^0 gegen die c-Axe im stumpfen Axenwinkel geneigt, die zweite Bisectrix ist parallel der b-Axe. Der stumpfe Axenwinkel wurde in Methylenjodid vom Brechungsindex $n_D = 1{,}7035$ an einer nach $b\{010\}$ geschliffenen Platte bestimmt zu

$$2H_o = 93^0 54'.$$

Der mittlere Brechungsindex für Natriumlicht wurde gemessen

$$\beta = 1{,}539.$$

Hieraus berechnet sieh der wahre stumpfe Axenwinkel

$$2V_o = 107^0 58',$$

also der wahre spitze Axenwinkel

$$2V_a = 72^0 2'.$$

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt und im Mittel gefunden

$$n = 2{,}3763.$$

Fig. 11a. Fig. 11b.

Auf $a\{100\}$; auf $m\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$.

Das Verhältniss der topischen Axen ist:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}6632 : 4{,}1233 : 3{,}8600.$$

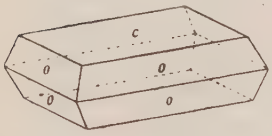
Mit feuchtem Fliesspapiere wurden sehr scharfe Aetzfiguren auf Orthopinakoid $\{100\}$ und Prisma $\{110\}$ hervorgerufen. Nächst den optischen Eigenschaften beweisen sie die monokline Natur und die Holoëdrie der Krystalle.

Methionsaures Baryum $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}8946 : 1 : 1{,}5962.$$

Fig. 12.



Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $o\{111\}$, $a\{100\}$.

Die Krystalle sind tafelig nach der Basis $c\{001\}$ und erreichen durchschnittlich eine Grösse von ca. 2 mm im Quadrat. Das Pinakoid $a\{100\}$ ist sehr klein. Die übrigen Flächen sind sehr schön ausgebildet und geben gute Reflexe (Fig. 12).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	—	—	$96^0 22'$
$o : c = (111) : (001)$	$*67^0 20'$	24	$67^0 4'$—$67^0 35'$	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	$*75\ 57$	19	$75\ 45$—$76\ 9$	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	$86\ 42$	6	$86\ 25$—$86\ 48$	$86\ 54$

Nach der Basis $c\{001\}$ ist eine sehr vollkommene Spaltbarkeit vorhanden, welche sich durch Perlmutterglanz verräth.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $b\{010\}$. Die spitze Bisectrix liegt in der a-Axe, während auf $c\{001\}$ die stumpfe Bisectrix austritt.

Der Winkel der optischen Axen ist wegen der leichten Spaltbarkeit schwierig zu messen. Er beträgt in Luft ca. 30^0 und nimmt beim Erhitzen bis 60^0 C. um ca. $10'$ ab.

Die Dispersion ist sehr stark, $\varrho > v$.

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, positiv.

Es wurden keine sehr scharfen Aetzfiguren erhalten, doch ergaben sie keine Anhaltspunkte gegen die angenommene Holoëdrie.

Das specifische Gewicht wurde in Quecksilberjodidkalium bestimmt zu

$$n = 2{,}6916.$$

Imidosulfonsaures Ammonium $NH(SO_3NH_4)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6443 : 1 : 0{,}9672; \quad \beta = 87^0\,15'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$.

Die Kryställchen wurden von L. Münzing[1]) zuerst gemessen. Ich habe keine nennenswerthen Abweichungen gefunden. Die Krystalle sind sehr klein und zeigen nur die vordere Hemipyramide ausgebildet.

Sie spalten ziemlich vollkommen nach $a\{100\}$, wenig gut nach der Basis $c\{001\}$.

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt:

$$n = 2{,}071.$$

Das Verhältniss der topischen Axen berechnet sich daraus:

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}5816 : 4{,}0027 : 3{,}8690.$$

Imidosulfonsaures Kalium $NH(SO_3K)_2$.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}6636 : 1 : 0{,}9604; \quad \beta = 88^0\,41'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $o\{111\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $c\{001\}$.

Dieses Salz wurde bereits von L. Münzing (l. c.) ebenfalls gemessen. Er giebt das Axenverhältniss an $a : b : c = 1{,}6555 : 1 : 0{,}9573$, $\beta = 89^0\,31'$ [2]). Es gelang mir, flächenreichere Krystalle zu erhalten. Sie sind, oft sehr stark, nach der c-Axe verlängert und zeigen als neue Formen klein das hintere Hemidoma und die hintere Hemipyramide. Die Basis ist klein, aber gut spiegelnd.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	$*58^0\,59'$	12	$58^0\,57'$—$59^0\,1'$	—
$b : o = (010) : (111)$	$*50\ 32$	7	$50\ 30$—$50\ 37$	—
$m : o = (110) : (111)$	$*41\ 27$	9	$41\ 25$—$41\ 30$	—
$a : o = (100) : (111)$	$66\ 39$	2	$66\ 39$—$66\ 40$	$66^0\,36'$
$m : o = (\bar{1}10) : (111)$	$70\ 7$	2	$70\ 6$—$70\ 7\frac{1}{2}$	$70\ 10$
$a : \varrho = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$60\ 57$	1	—	$60\ 59$

1) Zeitschr. f. Kryst. **14**, 62.

2) a. a. O. steht durch Druckfehler $\beta = 86^0\,34'$.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : \omega = (\bar{1}00) : (\bar{1}11)$	$68^0\ 6\frac{1}{2}'$	1	—	$68^0 13'$
$s : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$40\ 0$	4	$39^0 59' — 40^0\ 3'$	$40\ 2$
$m : c = (110) : (001)$	$89\ 20$	2	$89\ 18 — 89\ 22$	$89\ 19$
$a : c = (100) : (001)$	$88\ 43$	2	$88\ 42 — 88\ 45$	$88\ 41$
$m : \omega = (\bar{1}10) : (\bar{1}11)$	$42\ 5$	2	$42\ 2 — 42\ 6$	$42\ 3$

Es findet sich nach der Basis $c\{001\}$ eine gute und nach dem Orthopinakoid $a\{100\}$ eine vollkommene Spaltbarkeit.

Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Auf $a\{100\}$ tritt im Konoskop am Rande des Gesichtsfeldes nach oben die spitze Bisectrix aus, so dass die beiden Axenbilder eben noch sichtbar sind.

Das specifische Gewicht wurde in Acetylentetrabromid bestimmt:

$$n = 2{,}5145.$$

Daraus ergiebt sich das Verhältniss der topischen Axen

$$\chi : \psi : \omega = 6{,}6192 : 3{,}9789 : 3{,}7213.$$

Sulfoessigsaures Ammonium $CH_2{<}^{COONH_4}_{SO_3NH_4}$.

Monoklin.

$$a : b : c = 1{,}4098 : 1 : 0{,}7972;\ \beta = 85^0\ 1'.$$

Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$.

Die sehr kleinen Krystalle wurden wasserfrei aus Alkohol erhalten. Die Flächen des Prismas und der Hemipyramide spiegelten ziemlich gut. Das Hemidoma war sehr schmal, gab aber gute Reflexe. Die Kryställchen sind fast alle unvollständig, sie besitzen grosse Löcher, welche den ganzen Krystall durchdringen, oder sind trübe.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	$*109^0\ 6'$	8	$108^0 30' — 110^0\ 4'$	—
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	$*75\ 27$	2	$75\ 27 — 75\ 27$	—
$r : \omega = (\bar{1}01) : (\bar{1}11)$	$*35\ 42$	2	$35\ 35 — 35\ 49$	—
$\omega : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	$47\ 11$	1	—	$47^0 14'$

Parallel der Basis ist eine ziemlich deutliche Spaltbarkeit wahrzunehmen.

$$mc = (110) : (001) = \text{ca. } 87^0,\ \text{berechnet } 87^0\ 8'.$$

Die Auslöschung auf den Prismenflächen entspricht dem System, doch liessen sich weitere Untersuchungen wegen der mangelhaften Beschaffenheit der Krystalle nicht anstellen.

Das specifische Gewicht wurde mit Aethylenbromid bestimmt:

$$n = 2{,}038.$$

Daraus ergiebt sich das Verhältniss der topischen Axen:

$$\chi : \psi : \omega = 5{,}9783 : 4{,}2405 : 3{,}3756.$$

Fluorjodsaures Ammonium $J \begin{cases} F \\ F \\ O \\ O-NH_4. \end{cases}$

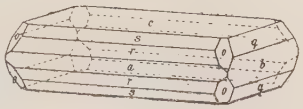
Dargestellt von Weinland und Lauenstein, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1899, **20**, 34.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9871 : 1 : 1{,}4107.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $s\{102\}$, $o\{112\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$.

Fig. 13.



Die Krystalle sind dicktafelig nach der Basis. Die Randbegrenzung wird meist von den Domen gebildet, doch sind manchmal auch die Pinakoïde herrschend ausgebildet. Die Pyramide ist klein und das Doma $r\{101\}$ meist sehr schmal. Die Krystalle sind mitunter centimetergross, doch liefern nur kleinere Exemplare gute Reflexe (Fig. 13).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101) =$	*55° 1′	8	54°51′ — 55°12′	—
$c : q = (001) : (011)$	*54 40	6	54 19 — 54 56	—
$c : o = (001) : (112)$	45 14	4	45 9 — 45 17	45° 7′
$c : s = (001) : (102)$	35 2	4	34 51 — 35 3	35 5
$a : o = (100) : (112)$	59 30	2	59 17 — 59 48	59 22
$r : o = (101) : (112)$	35 32	2	35 25 — 35 42	35 40

Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $a\{100\}$, die spitze Bisectrix steht senkrecht auf der Basis $c\{001\}$.

Der Axenwinkel in Luft beträgt ca. 35°.

Die Dispersion ist gering, $v < \varrho$; die Doppelbrechung ist negativ.

Fluorjodsaures Kalium $J \begin{cases} F \\ F \\ O \\ O-K. \end{cases}$

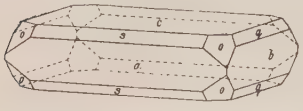
Dargestellt von Weinland und Lauenstein, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1899, **20**, 31.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9925 : 1 : 1{,}4148.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $q\{011\}$, $s\{102\}$, $r\{101\}$, $o\{112\}$.

Fig. 14.



Die Ausbildung ist ähnlich, wie diejenige des Ammoniumsalzes, die Domen treten aber stärker zurück und die Pyramide bildet kleine Abstumpfungen, so dass die Krystalle ihr rechteckiges Aussehen kaum verlieren. Nach der b-Axe sind sie wenig gestreckt. Die Reflexe sind befriedigend (Fig. 14).

Kanten:	Gemessen:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101) =$	*54°57′	20	54°13′ — 55°20′	—
$c : o = (001) : (112)$	*45 7	15	44 36 — 45 22	—
$c : q = (001) : (011)$	54 51	18	54 6 — 55 1	54°45′
$c : s = (001) : (102)$	35 31	5	35 25 — 35 39	35 29
$a : o = (100) : (112)$	59 56	20	59 31 — 60 37	59 57

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel $b\{010\}$.

Die erste Bisectrix steht senkrecht auf der Basis $c\{001\}$.

Der Axenwinkel in Luft beträgt ca. 48°.

Die Dispersion ist gering, $\varrho > v$; die Doppelbrechung ist negativ.

Fluorjodsaures Rubidium $J\begin{matrix}/\,F\\ \\ F\\ \\ \lessdot\,O\\ \\ \backslash\,O-Rb.\end{matrix}$

Dargestellt von Denselben, ebenda 35.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}9855 : 1 : 1{,}4423.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $s\{102\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $o\{112\}$. Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus, wie diejenigen des Kaliumsalzes.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : r = (001) : (101) =$	*55°16′	14	55° 1′ — 55°45′	—
$c : o = (001) : (112)$	*45 10	12	45 2 — 45 27	—
$c : q = (001) : (011)$	54 44	8	54 32 — 55 5	54°52′
$c : s = (001) : (102)$	35 37	6	35 20 — 35 50	35 48
$a : o = (100) : (112)$	59 45	6	59 32 — 60 22	60 25

Die Ebene der optischen Axen ist parallel $b\{010\}$.

Die erste Bisectrix steht senkrecht auf der Basis $c\{001\}$.

Der Axenwinkel in Luft beträgt ca. 60°.

Die Dispersion ist gering, $v < \varrho$; die Doppelbrechung ist negativ.

Fluorjodsaures Cäsium $J\begin{cases} F \\ F \\ O \\ O\text{—}Cs. \end{cases}$

Siehe ebenda S. 36.

Rhombisch bipyramidal.

$$a : b : c = 1{,}1765 : 1 : 0{,}5603.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $m\{110\}$, $n\{210\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $s\{031\}$, $o\{113\}$, $x\{131\}$.

Die flächenreichen Krystalle sind nach der c-Axe langgestreckt und nach $a\{100\}$ etwas tafelig. Von den Endflächen herrscht $r(101)$ vor. Die Pyramide $x\{131\}$ ist so klein, dass sie nur aus den Zonen bestimmt werden konnte. Die Reflexe waren gut.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	*50°57′	14	50°35′ — 51° 7′	—
$r : o = (101) : (111)$	*26 50	12	26 42 — 26 59	—
$c : o = (001) : (111)$	—	—	—	36°20′
$a : o = (100) : (111)$	67 24	6	67 13 — 67 30	67 26
$a : m = (100) : (110)$	49 32	10	49 14 — 49 41	49 38
$a : n = (100) : (210)$	30 22	9	30 9 — 30 31.	30 15
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	58 29	2	58 26 — 58 31	58 32
$s : s = (031) : (0\bar{3}1)$	118 28	2	118 25 —118 33	118 30

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Basis $c\{001\}$. Die stumpfe Bisectrix tritt senkrecht auf $a\{100\}$ aus.

Fluorphosphorsaures Kalium $P\begin{cases} F \\ OH \\ OH \\ OH \\ O\text{—}K. \end{cases}$

Dargestellt von Weinland und Alfa, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1899, **21**, 44.

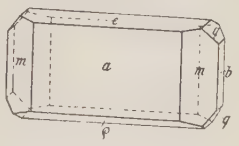
Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 0{,}8501 : 1 : 0{,}6268; \quad \beta = 101°5'.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $q\{021\}$, $o\{121\}$.

Der Habitus der Krystalle ist tafelig nach $a\{100\}$ und etwas gestreckt nach der b-Axe. Die Flächen $b\{010\}$, $q\{021\}$ und $o\{121\}$ sind sehr klein. Die Reflexe sind mittelmässig (Fig. 15).

Fig. 15.



Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001) =$	*78°55′	10	78°41′ — 79°19′	—
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	*40 8	12	39 24 — 40 38	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	*100 20	10	98 55 —101 20	—
$c : m = (001) : (110)$	81 27	6	81 14 — 81 50	81°31′
$c : q = (001) : (021)$	51 3	2	50 57 — 51 12	50 53
$a : q = (100) : (021)$	83 1	2	82 57 — 83 2	83 2
$m : q = (110) : (021)$	53 40	2	53 23 — 53 57	53 18
$\varrho : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	68 14	1	— —	68 7

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Aetzfiguren symmetrisch.

Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene, auf $a\{100\}$ tritt am unteren Rande des Gesichtsfeldes im Konoskop eine optische Axe aus. Wegen des raschen Trübwerdens der Krystalle liess sich nichts weiter beobachten.

Rubidiumsalz $P(OH)_3(ORb)F$ (ebenda S. 47) hat ähnlichen Habitus und gleiche optische Eigenschaften. Isomorph vor. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $b\{010\}$, $n\{210\}$?.

$$(110) : (1\bar{1}0) = 101^{0}—105^{0}.$$

Andere Flächen nicht messbar.

Fluorschwefelsaures Kalium $S_2O_7F_2K_3H + H_2O$.

Dargestellt von Weinland und Alfa, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1899, **21**, 50.

Monoklin bisphenoïdisch.

$$a : b : c = 1{,}013 : 1 : 0{,}8218; \quad \beta = 108°39′.$$

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{130\}$, $c\{001\}$, $s\{\bar{1}01\}$ und einige nicht bestimmbare Bisphenoïde und Domen. Die kleinen Krystalle sind dicktafelig nach $a\{100\}$. Die Basis $c\{001\}$ ist gross. Die Krystalle sind deutlich sphenoïdisch ausgebildet, doch sind die betreffenden Flächen unmessbar trotz ihrer Grösse.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : a = (001) : (100) =$	*71°21′	6	70°43′ — 71°56′	—
$a : m = (100) : (110)$	45 53	4	45 12 — 46 21	46°12′
$a : n = (100) : (130)$	*72 17	4	71 36 — 72 42	—
$a : s = (100) : (\bar{1}01)$	*62 35	6	61 47 — 63 7	—
$c : n = (001) : (130)$	76 51	1	— —	77 8

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Auf $a\{100\}$ ist im Konoskop ein Axenbild (spitze Bisectrix) wenig gegen

$c(001)$ hin geneigt sichtbar. Die Dispersion ist stark, $\varrho < v$; die Doppelbrechung ist ziemlich schwach. Der Axenwinkel in Luft beträgt ca. 70° für *Na*-Licht.

Das entsprechende selensaure Salz $Se_2O_7F_2K_3H.H_2O$ (ebenda S. 56) bildet kleinere, rasch verwitternde Krystalle von gleichem Habitus, an denen folgende Winkel gemessen werden konnten:

$a : c = (100) : (001) = 71^0$ ca.
$a : m = (100) : (110) \quad 45\frac{1}{2}$ ca.
$a : n = (100) : (130) \quad 73$ ca.
$a : s = (100) : (\bar{1}01) \quad 59$ ca.

Ammoniumfluorselenat $SeO_3(OH)F(NH_4)_2$, rhombisch?, bildet Täfelchen mit den Flächen von {100}, {010}, {011}. $(011) : (010) = 32\frac{1}{2}^0$ (mikr. Messung). Axenebene (010), 2. Mittell. ⊥ (100). (S. l. c. S. 58.)

Kaliumdifluortellurat $TeO_3F_2K_2.3H_2O$ (l. c. 61) bildet mikroskopische, oktaëderähnliche Krystalle, wahrscheinlich monoklin.

Kaliumfluordithionat $S_2O_5F_2K_2.3H_2O$ (l. c. 64), tafelförmige Zwillinge, durch deren Tafelfläche ein Axenbild schief sichtbar ist (triklin?).

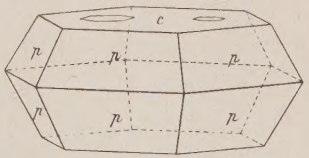
Kaliumfluormanganit MnF_6K_2.

Dargestellt von Weinland und Lauenstein, Zeitschr. f. anorg. Ch. 1899, **20**, 43.

Hexagonal.

$a : c = 1 : 1{,}6414.$

Fig. 16.



Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $p\{10\bar{1}1\}$. Die ausserordentlich kleinen honiggelben Krystalle sind tafelig nach der Basis und zeigen nur die Pyramide als Randbegrenzung. Die Reflexe waren sehr gut (Fig. 16).

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : p = (0001) : (10\bar{1}1) =$	*62° 11′	15	61° 42′ — 62° 23′	—
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	52 27	3	52 16 — 53 1	52° 29′

Nach der Basis findet sich eine unvollkommene Spaltbarkeit.

Die Krystalle sind einaxig, die Doppelbrechung ist schwach, negativ.

Auf der Basis lassen sich undeutliche Aetzfiguren erhalten, welche ein Hexagon zweiter Stellung zeigen.

Rubidiumfluormanganit MnF_6Rb_2.

S. ebenda 44.

Hexagonal.

$$a : c = 1 : 1{,}6185.$$

Beobachtete Formen: $c\{0001\}$, $p\{10\bar{1}1\}$. Die Krystalle gleichen vollständig dem Kaliumsalze.

Kanten:	Mittel:	Zahl der Kanten:	Grenzwerthe:	Berechnet:
$c : p = (0001) : (10\bar{1}1)$	*61°51′	8	61°49′ — 61°52′	—
$p : p = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	52 21	1	— —	52°19′

Nach der Basis findet sich eine unvollkommene Spaltbarkeit.

Die Doppelbrechung ist schwach, negativ.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.